

明 細 書

熱可塑性樹脂用着色剤及びその利用

技術分野

- [0001] 本発明は熱可塑性樹脂用着色剤及び熱可塑性樹脂組成物に関する。詳しくは透明性を有すると共に紫外線を遮蔽できる、表面平滑性に優れる熱可塑性樹脂成形物に関する。更に550nm付近の可視光線を遮蔽し、ガス遮断性を有する熱可塑性樹脂成形物に関する。

背景技術

- [0002] 熱可塑性樹脂は、耐熱性、耐候性に優れコスト的にも安価であるため、フィルム、中空成形体等の各種成形物に使用されている。特にポリエステル樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等の縮合型熱可塑性樹脂は、透明性、意匠性、軽量性等の有利な特性を生かしてガラス瓶にかわり食品包装、化粧品包装容器等への用途が増加している。
- [0003] ビール用、酒類用等のガラス瓶は褐色系の色相を有している。ポリエステル樹脂製ボトルの着色には、製品への溶出性、耐熱性を考慮し、一般に微粒子酸化鉄と称される平均粒径0.1 μm 以下の α -酸化第二鉄が使用されている(特公平5-81623号公報参照)。特にビール容器は内容物安定のため、420nm以下の紫外線領域において96%以上、550nm付近の可視光領域において70%を超える遮蔽が必要とされ、また、気体遮断性も必要とされる。すなわち光線透過率でいうと、420nm以下の紫外線領域において4%未満、及び550nm付近の可視光領域において30%以下でないと内容物保護の点で問題があった。しかし、上記 α -酸化第二鉄では生産工程における凝集等の問題があり分散性が悪く不十分であった。
- また、比較的凝集がしにくい α -酸化第二鉄粒子についての技術も開示されている(特開平8-59398号公報参照)が、上記特性を満足することは困難であった。
- [0004] 更に、一般に熱可塑性樹脂成形物は気体遮断性が悪く、内容物を劣化させるという問題もあった。解決する手段として成形物に炭素膜を被覆する技術がある(特開平8-53116号公報参照、特開2000-309324号公報参照)が、気体遮断性は十分で

あるものの紫外線遮蔽においては不十分であった。また、上記特公平5-81623号公報に開示の微粒子酸化鉄は熱凝集性が高いため、加工成形時に顔料凝集が起こり、透明性の低下、ブツの発生により外観不良が発生すると共に、微粒子酸化鉄周囲に空隙ができ気体遮断性が不十分であった。

発明の開示

- [0005] 本発明は、透明性、分散性、紫外線遮蔽性に優れた熱可塑性樹脂用着色剤、及びこれを用いた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、透明性、表面平滑性に優れる成形物であって、紫外線を遮蔽し、更に必要に応じて550nm付近の可視光線も遮蔽できる熱可塑性樹脂成形物を提供することを目的とする。更に、この成形物に炭素膜を被覆して成るガス遮断性を有する成形物を提供することを目的とする。
- [0006] 本発明は、平均粒径が0.01〜0.06 μm 、アスペクト比が0.2〜1.0の非針状である α -酸化第二鉄を、多価アルコールとオルガノポリシロキサンで被覆して成る表面処理 α -酸化第二鉄(A)と、分散剤(B)としてオキシカルボン酸金属塩(B1)を含有する熱可塑性樹脂用着色剤である。
- [0007] また、本発明は、オキシカルボン酸金属塩(B1)が12-ヒドロキシステアリン酸金属塩である上記の熱可塑性樹脂用着色剤である。
- [0008] また、本発明は、12-ヒドロキシステアリン酸金属塩が、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムである上記の熱可塑性樹脂用着色剤である。
- [0009] また、本発明は、平均粒径が0.01〜0.06 μm 、アスペクト比が0.2〜1.0の非針状である α -酸化第二鉄を、多価アルコールとオルガノポリシロキサンで被覆して成る表面処理 α -酸化第二鉄(A)と、分散剤(B)として高級脂肪酸金属塩(B2)を含有する熱可塑性樹脂用着色剤である。
- [0010] また、本発明は、多価アルコールまたはオルガノポリシロキサンが、表面処理 α -酸化第二鉄(A)全体に対してそれぞれ0.01〜10重量%である上記の熱可塑性樹脂用着色剤である。
- [0011] また、本発明は、多価アルコールが、トリメチロールプロパンまたはトリメチロールエタンである上記の熱可塑性樹脂用着色剤である。

- [0012] また、本発明は、オルガノポリシロキサンが、ジメチルポリシロキサンまたはメチル水素ポリシロキサンである上記の熱可塑性樹脂用着色剤である。
- [0013] また、本発明は、表面処理 α -酸化第二鉄(A)100重量部に対して、分散剤(B)40〜150重量部を配合する上記の熱可塑性樹脂用着色剤である。
- [0014] また、本発明は、上記の熱可塑性樹脂用着色剤に、メチン系染料(C)を含有する熱可塑性樹脂用着色剤である。
- [0015] また、本発明は、上記のメチン系染料(C)が、C. I. No. Solvent Brown53である熱可塑性樹脂用着色剤である。
- [0016] また、本発明は、上記の熱可塑性樹脂用着色剤と、メチン系染料(C)と、熱可塑性樹脂を配合して得られる熱可塑性樹脂組成物である。
- [0017] また、本発明は、上記のメチン系染料(C)が、C. I. No. Solvent Brown53である熱可塑性樹脂組成物である。
- [0018] また、本発明は、上記の熱可塑性樹脂用着色剤と、熱可塑性樹脂とを配合して得られる熱可塑性樹脂組成物である。
- [0019] また、本発明は、熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂である上記の熱可塑性樹脂組成物である。
- [0020] また、本発明は、熱可塑性樹脂が微生物崩壊性樹脂である上記の熱可塑性樹脂組成物である。
- [0021] また、本発明は、上記の熱可塑性樹脂用着色剤を用いて得られる成形物である。
- [0022] また、本発明は、上記の熱可塑性樹脂組成物を用いて得られる成形物である。
- [0023] また、本発明は、上記の成形物の表面に炭素膜が被覆された成形物である。
- [0024] 本願の開示は、2003年10月24日に出願された特願2003-364429号及び2003年11月27日に出願された特願2003-397093号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

発明を実施するための最良の形態

- [0025] 本発明の熱可塑性樹脂用着色剤は、表面処理 α -酸化第二鉄(A)と分散剤(B)を含有する。

表面処理 α -酸化第二鉄(A)は、 α -酸化第二鉄を、多価アルコールとオルガノポ

リシロキサンで被覆して成るものである。

本発明で用いられる α -酸化第二鉄は、平均粒径0.01～0.06 μm であり、好ましくは0.03～0.05 μm である。平均粒径が0.01 μm 未満の場合は粒子凝集、分散不良が発生するおそれがあり、0.06 μm を超える場合は成形物の表面粗さが大きくなりすぎ、表面平滑性、透明性の低下、 α -酸化第二鉄の凝集による成形物の外觀不良のおそれがある。ここで平均粒径とは、短径、長径の平均を粒径として粒度分布の最大値を示した値をいう。

[0026] また、本発明で用いられる α -酸化第二鉄は、アスペクト比0.2～1.0の非針状のものであり、特開平8-59398号公報に開示されている方法により得ることが出来る。ここでアスペクト比とは、電子顕微鏡観察による短径と長径の比(短径/長径)をいう。透明性、分散性が良好な成形物を得るためには、真球状(短径/長径=1.0)が最も好ましい。

[0027] 本発明において、 α -酸化第二鉄の表面処理剤として多価アルコールとオルガノポリシロキサンが共に用いられる。

多価アルコールによる α -酸化第二鉄の表面処理は、粒子表面の低極性化及び粒子の再凝集防止を目的とする。

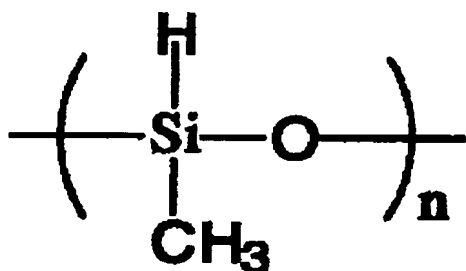
[0028] 多価アルコールの具体例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、テトラメチレングリコール等のアルキレングリコールやジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレングリコールやグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,2,6-ヘキサントリオール、イノシトール、ポリビニルアルコール等の多価アルコールが挙げられる。好ましくはトリメチロールプロパン(TMP)、トリメチロールエタン(TME)が挙げられる。これらの多価アルコールは一種類、または二種類以上混合して使用できる。

[0029] オルガノポリシロキサンによる α -酸化第二鉄の表面処理は、粒子表面の疎水化、粒子と樹脂との濡れ性の向上、樹脂分子量低下を抑制し、物性の保持を目的とする。

[0030] オルガノポリシロキサン具体例としてはジメチルポリシロキサンやメチル水素ポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、及び各種変性ポリシロキサン等のポリジメチルシロキサン、アルコール変性ポリシロキサン、エーテル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン等を用いることができる。これらのオルガノポリシロキサンは1種類、または2種類以上混合して使用できる。メチル水素ポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンが好ましい。

また、上記例示したメチル水素ポリシロキサンは、下記式で表されるものが望ましい。

[0031] [化1]



(式中nは正の整数を表し、12以下であることが好ましい。)

[0032] 多価アルコールとオルガノポリシロキサンの量は、表面処理 α -酸化第二鉄(A)全体に対してそれぞれ0.01〜10重量%が好ましい。10重量%を超えると経済性がない上、製造工程中に多価アルコールやオルガノポリシロキサン自体の分解等が生じる傾向があったり、製造された成形物に発泡やブツ等が生じる場合がある。0.01重量%未満では、酸化鉄表面における多価アルコールやオルガノポリシロキサンの被覆量が充分でなく樹脂への分散不良の傾向があり、成形物において不良な物性を引き起こす場合がある。更に好ましくは0.1〜2重量%、特に好ましくは0.5〜1重量%である。

[0033] 上記表面処理剤で α -酸化第二鉄を被覆する方法は、湿式処理または乾式処理等の公知の方法を利用することができる。

湿式処理は、水またはエタノール等アルコールの極性溶媒中に、 α -酸化第二鉄と表面処理剤を加え浸漬し、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の高剪断力混

合機を用いて均一に混合した後、溶媒を蒸散、乾燥させて除去する方法や、溶剤に表面処理剤を分散または溶解させたものを α -酸化第二鉄に混和させる方法等がある。

湿式処理においては、表面処理中または処理後に α -酸化第二鉄粒子の加熱乾燥工程があると、水分吸着等による含水量が大きく低減できるので好ましい。このようにして得られた低含水量の酸化鉄は樹脂へ混練分散の際に樹脂劣化を抑えるので、樹脂の分子量低下の抑制や成形物における機械物性の保持等様々な利点がある。

[0034] 乾式処理は、 α -酸化第二鉄をマイクロナイザー、ジェットミル等の流体エネルギー粉砕機やスーパーミキサー、ヘンシェルミキサー等の攪拌機で粉砕する際に、表面処理剤を添加する。前記流体エネルギー粉砕機における流体として通常は圧縮空気、加熱圧縮空気、スチーム等が用いられる。また、多価アルコールが常温で固体の場合は、溶媒に溶解させた多価アルコール溶液を上記処理工程に使用すればよい。例えば、トリメチロールエタンのエタノール溶液や水エタノール(1:1)溶液等が挙げられる。

[0035] α -酸化第二鉄の表面処理において、多価アルコールによる被覆は湿式処理で、オルガノポリシロキサンによる被覆は乾式処理が好ましい。また、表面処理後に、エアームル等を用いて表面処理工程により凝集した粒子を強解砕すると分散性が更に向上できる。

α -酸化第二鉄の表面処理は、多価アルコールとオルガノポリシロキサン同時でも良いし、または、最初にオルガノポリシロキサン、次に多価アルコールでも良い。

[0036] α -酸化第二鉄の粒子凝集の原因のひとつとして水分が挙げられる。 α -酸化第二鉄の粒子表面は比較的親水性が高いので、最初に多価アルコールで粒子表面の親水基を被覆処理することにより、その後の工程における水分吸着を防ぐ効果がある。また、多価アルコール処理後の α -酸化第二鉄は加熱乾燥することにより、水分吸着等による含水量を大きく低減することができる。

[0037] 多価アルコール処理後の α -酸化第二鉄を、疎水性のオルガノポリシロキサンで被覆すると、粒子の再凝集が抑制され分散性が良好な表面処理 α -酸化第二鉄(A)

が得られる。

また、表面処理 α -酸化第二鉄(A)は、ポリエステル等の熱可塑性樹脂と熔融混練する工程においても熱凝集が抑制されるので、熱可塑性樹脂成形物中に良好に分散され、成形物における透明性の向上に優れる。

更に、表面処理 α -酸化第二鉄(A)の表面水分量が少ないと、加水分解等熱可塑性樹脂への影響を抑制出来るので好ましい。水分量0.3%未満がより好ましい。

[0038] 尚、上記表面処理剤の被覆量は、所定の被覆量となるように公知の方法で、 α -酸化第二鉄の処理重量と表面処理剤の供給濃度または供給流量を変化させることにより調整することが出来る。

[0039] 本発明の熱可塑性樹脂用着色剤における分散剤(B)としては、オキシカルボン酸金属塩(B1)又は高級脂肪酸金属塩(B2)が用いられる。これらは単独で用いることが出来るし、2種以上の併用も出来る。

[0040] オキシカルボン酸金属塩(B1)におけるオキシカルボン酸とは、カルボキシル基と水酸基とを有する化合物であれば特に限定されるものではないが、脂肪族または芳香族のオキシカルボン酸が挙げられる。オキシカルボン酸金属塩(B1)により α -酸化第二鉄の分散性が高くなるので透明性の高い成形物が得られると共に、特にポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート、ポリ乳酸等ポリエステル樹脂等を用いる場合は樹脂の極限粘度(IV)の値が保持できる。IVとは樹脂劣化(加水分解)の状態を示すものであり、値が高いほど樹脂劣化が低いことを示し加工性の点で優れる。

[0041] 脂肪族オキシカルボン酸としては炭素数10〜30のものが好ましく、例えば α -ヒドロキシミリスチン酸、 α -ヒドロキシパルミチン酸、 α -ヒドロキシステアリン酸、 α -ヒドロキシエイコサン酸、 α -ヒドロキシドコサン酸、 α -ヒドロキシテトラエイコサン酸、 α -ヒドロキシヘキサエイコサン酸、 α -ヒドロキシオクタエイコサン酸、 α -ヒドロキシトリアコンタン酸、 β -ヒドロキシミリスチン酸、10-ヒドロキシデカン酸、15-ヒドロキシペンタデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸等が挙げられる。これらは単独で用いることができるし、または2種以上の併用もできる。原料の入手容易性を鑑みると12-ヒドロキシステアリン酸が特に好ましい。

- [0042] また、他の脂肪族オキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロアクリル酸、 α -オキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、 δ -ヒドロキシカプロン酸、 α -ヒドロキシドodecatriコンタン酸、 α -ヒドロキシテトラtriaコンタン酸、 α -ヒドロキシヘキサtriaコンタン酸、 α -ヒドロキシオクタtriaコンタン酸、 α -ヒドロキシテトラコンタン酸、グリセリン酸、タルトロン酸、リンゴ酸、クエン酸等が挙げられる。また、芳香族オキシカルボン酸としては、サリチル酸、*m*-オキシ安息香酸、*p*-オキシ安息香酸、没食子酸、マンデル酸、トロバ酸等が挙げられる。
- [0043] オキシカルボン酸金属塩(B1)における金属としては、アルカリ金属であるリチウム、アルカリ土類金属であるマグネシウム、カルシウムが好ましい。また、12-ヒドロキシステアリン酸金属塩の場合は、FAD認可として使用できる利点のあるマグネシウム、またはカルシウムが好ましい。これらの金属塩は1種で用いることができるし、2種以上の併用もできる。
- [0044] 12-ヒドロキシステアリン酸金属塩は微粉末の方が好ましい。また、12-ヒドロキシステアリン酸金属塩の製法は複分解沈殿法、乾式直接法等があり、いずれも使用出来る。乾式直接法によると含水率が低い12-ヒドロキシステアリン酸金属塩が得られるので、熱可塑性樹脂と熔融混練する際に熱可塑性樹脂の分子量低下等の影響が抑えられるのでより好ましい。
- [0045] 高級脂肪酸金属塩(B2)における高級脂肪酸としては、炭素数10-30の脂肪族カルボン酸が挙げられる。
- 具体的にはステアリン酸、オレイン酸、ラウリル酸、ベヘニン酸、ベヘン酸、ミリスチン酸、モンタン酸等が挙げられる。脂肪族カルボン酸の金属塩としてはカルシウム、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、亜鉛、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。特にステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウムが好ましい。
- [0046] 本発明の熱可塑性樹脂用着色剤において、必要に応じて用いられるメチン系染料(C)は耐熱性が良好で昇華性が少ないものである。具体的には、Color Index(C. I.) Solvent Brown53、C. I. Solvent Yellow133、C. I. Solvent Violet49、C. I. Pigment Orange70等が挙げられる。これらは単独、または併用することが出来る。特に、色相が褐色であるC. I. Solvent Brown53は、FDA登録品のた

め好ましく用いられる。

[0047] 本発明の熱可塑性樹脂組成物におけるベース樹脂や成形物における成形樹脂として用いられる熱可塑性樹脂としては、従来公知の樹脂のうち透明性を有する樹脂、具体的にはポリエステル樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。具体的には透明性を有するポリエステル樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。特にポリエステル樹脂が好ましい。

[0048] ポリエステル樹脂としてはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2、6-ジカルボン酸、4、4'-ジフェニルジカルボン酸の如き芳香族カルボン酸、又はそのエステルと、エチレングリコール、プロピレングリコール、1、4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1、4-シクロヘキサジメタノール等の如き脂肪族グリコールとを縮重合させて得ることができる。代表的なものとしてPETやポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。

[0049] これらのポリエステル樹脂は、複数種のカルボン酸成分と複数種のジオール成分とを組み合わせたものであっても良い。すなわち、前記ポリエステル樹脂は上記の芳香族カルボン酸成分と脂肪族グリコール成分からなるホモポリマー（主たる構成成分）の他に、第3成分を添加して共重合させたコポリマーでもよい。この第3成分としては、例えば主たる構成成分がエチレンテレフタレートである場合、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール、1、4-シクロヘキサジメタノールなどのジオール；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸などのジカルボン酸；トリメリット酸、ピロメリット酸などの多官能多価カルボン酸などが例示できる。また、主たる構成成分がエチレン-2、6-ナフタレートである場合、上記第3成分（ただし2、6-ナフタレンジカルボン酸をテレフタル酸とする）を挙げることができる。

[0050] また、本発明において用いられる熱可塑性樹脂として、微生物崩壊性樹脂も用いることができる。具体的にはポリ乳酸、ポリカプロラクトン、または脂肪族ジカルボン酸と多価アルコールとを原料として得られる脂肪族ポリエステル系樹脂の他、微生物または植物より合成されたポリエステル樹脂等が挙げられる。特にポリ乳酸が好ましい。

[0051] 具体的には市販または試作されている、昭和高分子社製や日本触媒社製のポリブ

チレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート・アジペート、三井化学社製、カーギル社製や島津社製のポリ乳酸、ダイセル化学社製のポリカプロラクトン、モンサント社製のポリ(3-ヒドロキシ酪酸-CO-3-ヒドロキシ吉草酸)(P(3HB-3HV))やポリ(3-ヒドロキシ酪酸-CO-4-ヒドロキシ酪酸)(P(3HB-4HB))やポリ(3-ヒドロキシ酪酸-CO-3-ヒドロキシプロピオネート)(P(3HB-3HP))等が挙げられる。製品名としてはレイシアH100J(三井化学(株))、タフロンIVB 2500(出光石油化学(株))、テオナイトTN8065S(帝人(株))等が挙げられる。

[0052] 熱可塑性樹脂組成物におけるベース樹脂と成形物における成形樹脂とは、同じ樹脂または相溶性のある樹脂が用いられることが好ましい。

[0053] 表面処理 α -酸化第二鉄(A)と分散剤(B)とをヘンシェルミキサー、スーパーフローター、ポニーミキサー等で混合することにより本発明の熱可塑性樹脂用着色剤が製造できる。特に表面処理 α -酸化第二鉄(A)100重量部に対して分散剤(B)40〜150重量部の割合で配合すると好ましい。

また、表面処理 α -酸化第二鉄(A)、分散剤(B)、メチン系染料(C)を配合して同様に本発明の熱可塑性樹脂用着色剤が製造できる。この場合、 α -酸化第二鉄(A)と分散剤(B)の混合物中にメチン系染料(C)を添加しても良いし、 α -酸化第二鉄(A)、分散剤(B)、メチン系染料(C)を同時に混合しても良い。

[0054] 表面処理 α -酸化第二鉄(A)と分散剤(B)からなる熱可塑性樹脂用着色剤は、熱可塑性樹脂とともに単軸、二軸押出機で押出することにより本発明の熱可塑性樹脂組成物(マスターバッチまたはコンパウンド)が製造できる。

また、上記の表面処理 α -酸化第二鉄(A)と分散剤(B)からなる熱可塑性樹脂用着色剤は、メチン系染料(C)と熱可塑性樹脂とともに単軸、二軸押出機で押出することにより本発明の熱可塑性樹脂組成物が製造できる。

また、表面処理 α -酸化第二鉄(A)と分散剤(B)とメチン系染料(C)とからなる熱可塑性樹脂用着色剤は、熱可塑性樹脂とともに同様に押出することにより本発明の熱可塑性樹脂組成物が製造できる。

[0055] これらの熱可塑性樹脂組成物においては、熱可塑性樹脂100重量部に対して表面処理 α -酸化第二鉄(A)はマスターバッチの場合0.01〜60重量部、コンパウン

ドの場合0.01〜3重量部の含有量が好ましい。また、メチン系染料(C)を含有する場合、マスターバッチでは0.001〜4重量部、コンパウンドでは0.001〜0.2重量部の含有量が好ましい。

[0056] 本発明の成形物は、上記の熱可塑性樹脂用着色剤を、そのまま成形用の熱可塑性樹脂にまぶして溶融混練、成形して製造できる。

また、本発明の成形物は、上記の熱可塑性樹脂用着色剤と、熱可塑性樹脂を配合して熱可塑性樹脂組成物(マスターバッチ)を作製し、この熱可塑性樹脂組成物と成形樹脂(成形用の熱可塑性樹脂)とを混合し、溶融混練、成形することによっても製造できる。また、上記の熱可塑性樹脂用着色剤と、熱可塑性樹脂を配合して熱可塑性樹脂組成物(コンパウンド)を作製し、そのままの組成で成形することによっても製造できる。

成形物の形状としては、ボトル、シート、フィルム、プレート等が挙げられる。

[0057] 本発明の成形物は、透明性を有し、かつ420nm以下の紫外線領域を遮蔽できる。また、メチン系染料(C)を含有している場合、更に550nm付近の可視光線を遮蔽できる。

[0058] しかし遮蔽の程度は成形物における各成分の含有量と成形物の厚さにより変化する。一例を挙げると、熱可塑性樹脂100重量部に表面処理 α -酸化第二鉄(A)を0.22重量部以上含有する成形物において、厚さ0.3mmの場合、透明性を有し、420nm以下の紫外線領域を99%以上遮蔽できる。

更に、上記成形物の例において、メチン系染料(C)を0.01重量部以上含有する場合、550nm付近の可視光線を70%を超えて遮蔽できる。

上記特性を有する条件として、成形物における上記成分の含有量は、厚さが0.3mmより薄ければ多くする必要があり、厚ければ低くてもよい。

尚、光線遮蔽率は(100%−光線透過率)で得られる値である。

[0059] 本発明の熱可塑性樹脂用着色剤、熱可塑性樹脂組成物、及び成形物には、所望の色相に応じて顔料又は染料を使用できる。具体的にはアゾ系、アンスラキノン系、ペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、フタロシアニン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダスレン系、キノフタロン系等の有機顔料、酸化亜鉛、酸化チタン、群

青、コバルトブルー、カーボンブラック、チタンイエロー等の有色無機顔料、硫酸バリウム、カオリン、タルク等の体質顔料、アンスラキノン系、ペリレン系、ペリノン系、モノアゾ系、他種のメチン系、複素環系、ラクトン系、フタロシアニン系等の油溶性染料、分散染料が使用できる。

[0060] また、滑剤として金属石鹸すなわち高級脂肪酸の金属塩、またはオキシカルボン酸金属塩を用いることができる。例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸リチウム、ラウリル酸カルシウム、ラウリル酸亜鉛、ラウリル酸マグネシウム、オキシカルボン酸金属塩として α -ヒドロキシミリスチン酸、 α -ヒドロキシパルミチン酸、 α -ヒドロキシステアリン酸、 α -ヒドロキシエイコサン酸、 α -ヒドロキシドコサン酸、 α -ヒドロキシテトラエイコサン酸、 α -ヒドロキシヘキサエイコサン酸、 α -ヒドロキシオクタエイコサン酸、 α -ヒドロキシトリアコンタン酸、 β -ヒドロキシミリスチン酸、10-ヒドロキシデカン酸、15-ヒドロキシペンタデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸等の金属塩が挙げられる。

[0061] 更に、一般に熱可塑性樹脂成形物に使用される酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、金属不活性剤等の添加剤を配合することができる。酸化防止剤としてはフェノール系、ホスファイト系等が使用できる。フェノール系としては、例えばジエチル[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスフォネート、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等を挙げることができる。ホスファイト系としては、例えばトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト等を挙げることができる。

[0062] 紫外線防止剤としてはベンゾトリアゾール系、トリアジン系等が使用できる。ベンゾトリアゾール系としては、例えば2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]]、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール、2-[5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル]-4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール等を挙げることができる。トリアジン系としては、例えば2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イ

ル)−5−[(ヘキシル)オキシ]−フェノール等を挙げることができる。

[0063] 光安定剤としてはヒンダードアミン系等が使用できる。ヒンダードアミン系としては、例えばビス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ピペリジル)セバケート、ポリ[[6−(1, 1, 3, 3−テトラメチルブチル)アミノ−1, 3, 5−トリアジン−2, 4−ジイル][(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ピペリジル)イミノ]]、ジブチルアミン・1, 3, 5−トリアジン・N, N−ビス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ピペリジル−1, 6−ヘキサメチレンジアミン・N−(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物等を挙げることができる。金属不活性剤としては、例えば2, 3−ビス[[3−[3, 5−ジ−tert−ブチル−4−ヒドロキシフェニル]プロピオニル]]プロピオノヒドラジド等を挙げることができる。

[0064] 本発明の成形物の表面には、必要に応じて炭素膜が施される。炭素膜の原料ガスとしては、常温で気体または液体の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、含酸素炭化水素、含窒素炭化水素等が使用される。特にアセチレン、ベンゼン、トルエン、o−キシレン、m−キシレン、p−キシレン、シクロヘキサン等が望ましい。これらの原料ガスは単独で用いても良いが、2種以上の混合ガスとして使用しても良い。さらに、これらのガスをアルゴンやヘリウムの様な希ガスで希釈して用いても良い。

[0065] 本発明で用いられる炭素膜は、ダイヤモンドライクコーティング(DLC)膜からなるiカーボン膜または水素化アモルファスカーボン膜(a-C:H)とも呼ばれる硬質炭素膜であって、SP³結合を主体にしたアモルファスな炭素膜であることが好ましい。

[0066] 炭素膜の厚さは、高周波の出力、原料ガスの圧力、供給ガス流量、プラズマ発生時間、自己バイアスおよび原料の種類等に依存するが、低分子有機化合物の収着抑制効果および気体遮断性の向上効果と、縮合型熱可塑性樹脂との密着性、耐久性および透明性等との両立を図るため50〜1000 Åの範囲が好ましい。特に好ましくは200〜300 Åである。DLC膜の製膜は、膜の被覆対象である成形物表面の平滑性に左右される。すなわち、成形物表面が平滑であれば均一に被覆できるが、突起箇所での被覆は非常に困難であり、均一に被覆できない。よって、50 Å未満では十分な被覆ができずにガス(気体)遮断が充分でないおそれがある。

[0067] 炭素膜の膜質も同様に、高周波の出力、原料ガスの圧力、供給ガス流量、プラズマ

発生時間、自己バイアスおよび原料の種類等に依存する。高周波出力の増加、原料ガスの圧力減少、供給ガスの流量減少、自己バイアスの増加および原料の炭素数の低下等は、何れもDLC膜の硬化、緻密さの向上、圧縮応力の増大および脆さの増大の原因になる。このため、樹脂表面との密着性および膜の耐久性を維持しつつガスバリア効果を最大限に発揮させるには、高周波出力が50〜2000W、原料ガス圧が0.1〜0.8torr、供給ガスの流量が50〜150ml/min.、自己バイアスが−200〜−1000V、原料ガスの炭素数が1〜8個程度になるように設定することが好ましい。

なお、DLC膜と樹脂表面との密着性をさらに向上させるために、DLC膜を形成する前に、アルゴンや酸素などの無機ガスによってプラズマ処理を行い、樹脂成形物の表面を活性化させても良い。

[0068] 本発明の、炭素膜が被覆された成形物におけるガス透過量は、炭素膜の厚さにもよるが、例えば酸素の場合0.0030ml/ボトル・24時間・atm未満が好ましい。特に好ましくは0.0010ml/ボトル・24時間・atm未満である。

[0069] 本発明の熱可塑性樹脂用着色剤は、平均粒径が0.01〜0.06 μ m、アスペクト比が0.2〜1.0の非針状である α -酸化第二鉄を、多価アルコールとオルガノポリシロキサンで被覆して成る表面処理 α -酸化第二鉄(A)と、分散剤(B)としてオキシカルボン酸金属塩(B1)を含有するので、表面処理 α -酸化第二鉄(A)が良好に分散でき、樹脂成形物としたときに樹脂劣化を抑制すると共に透明性を有し、かつ紫外線を遮蔽できる。

また、本発明の熱可塑性樹脂用着色剤は、好ましくはオキシカルボン酸金属塩(B1)が12-ヒドロキシステアリン酸金属塩であるので、更に表面処理 α -酸化第二鉄(A)が良好に分散でき、透明性の高い樹脂成形物が得られる。

また、本発明の熱可塑性樹脂用着色剤は、好ましくは12-ヒドロキシステアリン酸金属塩が12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムであるので更に好適に使用出来る。

[0070] 本発明の熱可塑性樹脂用着色剤は、平均粒径が0.01〜0.06 μ m、アスペクト比が0.2〜1.0の非針状である α -酸化第二鉄を、多価アルコールとオルガノポリシロキサンで被覆して成る表面処理 α -酸化第二鉄(A)と、分散剤(B)として高級脂肪酸金属塩(B2)を含有するので、表面処理 α -酸化第二鉄(A)が良好に分散でき、

樹脂成形物としたときに透明性を有し、かつ紫外線を遮蔽できる。

[0071] 本発明の熱可塑性樹脂用着色剤において、好ましくは多価アルコールまたはオルガノポリシロキサンが、表面処理 α -酸化第二鉄(A)全体に対してそれぞれ0.01〜10重量%であるので、表面処理 α -酸化第二鉄(A)が凝集せずに分散性に優れる。

[0072] また、本発明の熱可塑性樹脂用着色剤は、好ましくは多価アルコールが、トリメチロールプロパンまたはトリメチロールエタンであるので、表面処理 α -酸化第二鉄(A)が凝集せずに分散性に優れる。

また、本発明の熱可塑性樹脂用着色剤は、好ましくはオルガノポリシロキサンが、ジメチルポリシロキサンまたはメチル水素ポリシロキサンであるので、表面処理 α -酸化第二鉄(A)が凝集せずに分散性に優れる。

[0073] 本発明の熱可塑性樹脂用着色剤は、好ましくは表面処理 α -酸化第二鉄(A)100重量部に対して、分散剤(B)40〜150重量部を配合するので、表面処理 α -酸化第二鉄(A)の分散性に優れる。

[0074] 本発明の熱可塑性樹脂用着色剤は、必要に応じ更にメチン系染料(C)を含有するので、樹脂成形物としたときに可視光線も遮蔽できる。

[0075] また、好ましくはメチン系染料(C)が、C. I. No. Solvent Brown53であるので、成形物を茶色系の色相に着色できる。

[0076] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、メチン系染料(C)未含有の熱可塑性樹脂用着色剤と熱可塑性樹脂を配合、メチン系染料(C)未含有の熱可塑性樹脂用着色剤とメチン系染料(C)と熱可塑性樹脂とを配合、またはメチン系染料(C)含有の熱可塑性樹脂用着色剤と熱可塑性樹脂とを配合することにより容易に得られ、生産工程上の取り扱い性に優れる。

[0077] 本発明の熱可塑性樹脂組成物における熱可塑性樹脂は、好ましくはポリエステル樹脂なので、透明性を有し、延伸性、表面平滑性に優れた成形物が得られる。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物における熱可塑性樹脂が、好ましくは微生物崩壊性樹脂なので、環境負荷が少なく、延伸性、表面平滑性に優れた成形物が得られる。

[0078] また本発明の成形物は、表面平滑性に優れるので表面に炭素膜を被覆した場合、均一に被覆される。よって、ガス遮断性が非常に高い。

実施例

[0079] 本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、重量部とは単に部という。

本実施例において用いた材料については表1に示し、表面処理 α -酸化第二鉄は表2、熱可塑性樹脂用着色剤は表3、熱可塑性樹脂組成物及び成形物の組成等については表4、評価試験の結果は表5に示した。

[0080] [表1]

表 1

α -酸化第二鉄	FR0-3、平均粒径0.03 μ m、アスペクト比0.9、堺化学工業(株)
多価アルコール	トリメチロールプロパン
	トリメチロールエタン
オルガノポリシロキサン	メチル水素ポリシロキサン
	ジメチルポリシロキサン
オキシカルボン酸金属塩 (B1)	12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、大日化学工業(株)
	12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、勝田化工(株)
高級脂肪酸金属塩 (B2)	ステアリン酸カルシウム、タンサン化学(株)
	ステアリン酸マグネシウム、勝田加工(株)
メチン系染料 (C)	ポリシンスレンブラウンR、C. I. Solvent Brown53、 クラリアントジャパン(株)
その他の紫外線遮蔽剤	TINUVIN (チヌビン) 234、紫外線吸収剤、 チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)
	NOVAPEX (ノバペックス) U-110、紫外線遮蔽性レジン、三菱化学(株)
ポリエチレンテレフタレート (PET)	ミツイペットSA-135、三井化学(株)
ポリカーボネート	ユーピロンS-3000 (自然色)、三菱エンジニアリングプラスチック(株)
ポリスチレン	A&MポリスチレンHFF77、エー・アンド・エムスチレン(株)
ポリ乳酸	レイシアH100J、三井化学(株)

[0081] [表面処理 α -酸化第二鉄]

α -酸化第二鉄をジェットミルにより粉碎(使用流体:圧縮空気)しながら表面処理剤を添加し、酸化鉄(1)〜(6)を得た。多価アルコールとオルガノポリシロキサン併用の場合は同時に添加した。各表面処理剤は、表2に基づき所定の被覆量となるように公知の方法で、酸化鉄の処理重量と処理剤の供給濃度または供給流量を変化させることにより調整した。尚、トリメチロールプロパンはエタノールに分散したものを用了。

[0082] [表2]

表 2 表面処理 α -酸化第二鉄

	α -酸化第二鉄		多価アルコール		オルガノポリシロキサン	
	FRO-3	トリメチロール プロパン	トリメチロール エタン	ジメチルポリシ ロキサン	メチル水素ボ リシロキサン	
酸化鉄 (1)	100	0.5	—	—	0.5	
酸化鉄 (2)	100	1	—	—	0.5	
酸化鉄 (3)	100	—	0.5	0.5	—	
酸化鉄 (4)	100	0.5	—	—	—	
酸化鉄 (5)	100	—	—	0.5	—	
酸化鉄 (6)	100	—	—	—	—	

(単位 部)

[0083] [熱可塑性樹脂用着色剤]

酸化鉄(1)～(6)各々100部に対し表3に示す分散剤を添加し、スーパーフローターで混合して熱可塑性樹脂用着色剤(1)～(8)を作製した。

[0084] [表3]

表3 熱可塑性樹脂用着色剤

	酸化鉄	分散剤			
		12-ヒド'ロキシステアリン酸Ca	12-ヒド'ロキシステアリン酸Mg	ステアリン酸Ca	ステアリン酸Mg
着色剤(1)	酸化鉄(1)	100	—	—	—
着色剤(2)	酸化鉄(1)	—	100	—	—
着色剤(3)	酸化鉄(2)	—	—	100	—
着色剤(4)	酸化鉄(3)	—	—	—	100
着色剤(5)	酸化鉄(4)	100	—	—	—
着色剤(6)	酸化鉄(5)	100	—	—	—
着色剤(7)	酸化鉄(6)	100	—	—	—
着色剤(8)	酸化鉄(6)	—	—	—	—

(単位 部)

[0085] [熱可塑性樹脂組成物]

(実施例1～10、比較例1～4)

表4に記載のように、樹脂100部に熱可塑性樹脂用着色剤(1)～(8)を各々添加し、ヘンシェルミキサーで混合し単軸押出機で押出ペレット化して熱可塑性樹脂組成物(1)～(14)を得た。

[0086] (比較例5)

PET99.76部に紫外線吸収剤としてTINUVIN234(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)を0.24部添加し、ヘンシェルミキサーで混合し単軸押出機で押出ペレット化して熱可塑性樹脂組成物(15)を得た。

(比較例6)

PET99.76部に紫外線遮蔽性レジンNOVAPEX U-110(三菱化学社製)を0.24部添加し、ヘンシェルミキサーで混合し単軸押出機で押出ペレット化して熱可塑性樹脂組成物(16)を得た。

[0087] [成形物]

表4に記載のように、各々の熱可塑性樹脂組成物(1)～(14)で用いられたベース

樹脂100部と、上記熱可塑性樹脂組成物6部とをタンブリングし、日精エー・エス・ビー機械社製ストレッチブロー (STRETCH BLOW) 成形機を使用して容量500mlの二軸延伸ボトルを作製した。

また、160℃4時間乾燥した熱可塑性樹脂組成物(15)、(16)100部を用い、各々同様に二軸延伸ボトルを作製した。

[0088] [表4]

表 4

	熱可塑性樹脂組成物										成形物			
	熱可塑性樹脂				熱可塑性樹脂 用着色剤	染料系	熱可塑性樹脂組 成物	熱可塑性樹脂						
	PET	ポリカー ボネート	ポリスチレン	ポリ 乳酸				PET	ポリカー ボネート	ポリスチレン	ポリ 乳酸	熱可塑性樹 脂組成物		
実施例 1	100	—	—	—	(1) 8.5	—	樹脂組成物 (1)	100	—	—	—	(1) 6		
実施例 2	100	—	—	—	(1) 8.5	0.2	樹脂組成物 (2)	100	—	—	—	(2) 6		
実施例 3	100	—	—	—	(1) 8.5	0.7	樹脂組成物 (3)	100	—	—	—	(3) 6		
実施例 4	100	—	—	—	(1) 8.5	1.5	樹脂組成物 (4)	100	—	—	—	(4) 6		
実施例 5	—	100	—	—	(1) 8.5	—	樹脂組成物 (5)	—	100	—	—	(5) 6		
実施例 6	—	—	100	—	(1) 8.5	—	樹脂組成物 (6)	—	—	100	—	(6) 6		
実施例 7	—	—	—	100	(1) 8.5	—	樹脂組成物 (7)	—	—	—	100	(7) 6		
実施例 8	100	—	—	—	(2) 8.5	—	樹脂組成物 (8)	100	—	—	—	(8) 6		
実施例 9	100	—	—	—	(3) 8.5	—	樹脂組成物 (9)	100	—	—	—	(9) 6		
実施例 10	100	—	—	—	(4) 8.5	—	樹脂組成物 (10)	100	—	—	—	(10) 6		
比較例 1	100	—	—	—	(5) 8.5	—	樹脂組成物 (11)	100	—	—	—	(11) 6		
比較例 2	100	—	—	—	(6) 8.5	—	樹脂組成物 (12)	100	—	—	—	(12) 6		
比較例 3	100	—	—	—	(7) 8.5	—	樹脂組成物 (13)	100	—	—	—	(13) 6		
比較例 4	100	—	—	—	(8) 8.5	—	樹脂組成物 (14)	100	—	—	—	(14) 6		
比較例 5	99.76	—	—	—	フェノール 0.24	—	樹脂組成物 (15)	—	—	—	—	(15) 100		
比較例 6	99.76	—	—	—	ハロゲン 0.24	—	樹脂組成物 (16)	—	—	—	—	(16) 100		

(単位 部)

(単位 部)

[0089] [DLC膜の製膜]

ボトル用DLC製膜装置において、補助ガスにアルゴンを用い、原料ガスとしてアセチレンガスを容器内部に導入し、高周波出力500W、原料ガス圧0.3torr、供給ガス流量75ml/min.の条件で、各々のボトルの内面にDLCを300Åの厚さで均一に被覆した(DLC膜厚測定は、ボトルの内面にあらかじめマジックインキ等でマスキングを行いDLC被覆した後、ジエチルエーテル等でマスキングを除去し、Veeco社製、表面形状測定器DECTACK3によって測定した。)。

[0090] <評価>

(1) 熱可塑性樹脂組成物の極限粘度(η)及び極限粘度保持率

樹脂を各々0.1g、0.3g、0.5gを含有する熱可塑性樹脂組成物を作成し、試料として用いた。

[極限粘度(η)]

フェノール/テトラクロロエタン=50/50(重量比)の混合溶媒100mlを用いて、熱可塑性樹脂組成物中の樹脂成分を溶解し、 α -酸化第二鉄粒子を遠心分離除去した後の各樹脂溶液の30℃における粘度を測定し、定法に従い粘度/濃度の値を濃度に対してプロットし、濃度0に補外して極限粘度(η)を求めた。なお、ブランクは、樹脂のみを用いた。

極限粘度は、樹脂の劣化(加水分解)の状態を示すものであり、値が高いほど樹脂劣化が低いことを示す。

[0091] [極限粘度保持率]

(熱可塑性樹脂組成物中の樹脂の極限粘度/ブランクの極限粘度)×100の値を求めた。この値が100に近いほど(熱可塑性樹脂組成物中の樹脂の極限粘度が、ブランクの極限粘度に近いほど)熱可塑性樹脂組成物中の樹脂の劣化は少ないといえる。

[0092] (2) 成形物における光線遮蔽性及び透明性

ボトル胴体部0.3mm厚の箇所を切り抜いて試料とし、以下の評価試験を行った。

[光線遮蔽率]

4種類の波長380、400、420、550nmにおいて、空気をブランク(100%)として

島津製作所製UV-265FWで測定した。

◎:遮蔽率99%以上

○:遮蔽率96%以上

△:遮蔽率70%以上

×:遮蔽率70%未満

[0093] [透明性]

空気をブランク(0)としてビックケミー・ジャパン社製ヘイズ・ガード・プラスにて測定した。成形樹脂だけで作製した成形物の場合は大体1前後の値である。透明性が高いと値は低くなり、くもり性が高いと値は高くなる。15以上のヘイズ値においては顕著にくもっていることが目視で確認できる。

◎:4以下

○:6以下

△:10以下

×:10より大きい

[0094] (3) DLCを施した成形物における表面平滑性とガス遮断性

DLCを施したボトル胴体部0.3mm厚の箇所を切り抜いて試料とし、ボトル内面の表面平滑性を評価した。また、ボトルを用いてガス透過性を評価した。

[0095] [ボトル内面の表面平滑性の評価]

AFM(セイコーインスツルメンツ社製)を用いて表面観察し、突起の最大高さを測定し以下の基準で評価した。

◎:0.5 μ m未満

○:0.8 μ m未満

△:1 μ m未満

×:1 μ m以上

[0096] [ガス遮断性]

ボトルをMODERN CONTROL社製OX-TRANT100を使用して、酸素の透過量を25℃で測定し、以下の基準で評価した。尚、実施例1で得られたボトルにおいて、DLC膜を製膜しない場合は×であった。

◎:0.0010ml／ボトル・24時間・atm未満

○:0.0030ml／ボトル・24時間・atm未満

△:0.0050ml／ボトル・24時間・atm未満

×:0.0050ml／ボトル・24時間・atm以上

[0097] [表5]

表5 評価試験の結果

	熱可塑性樹脂組成物		成形物						
	極限粘度 (η)	極限粘度 保持率	光線遮蔽率 (%)				透明性	表面平滑性	ガス遮断性
			380nm	400nm	420nm	550nm			
実施例 1	0.75	91	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎
実施例 2	0.75	91	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎
実施例 3	0.75	91	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎
実施例 4	0.75	91	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例 5	—	—	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎
実施例 6	—	—	◎	◎	◎	×	○	◎	◎
実施例 7	1.7	90	◎	◎	◎	×	○	◎	◎
実施例 8	0.72	88	◎	◎	◎	×	○	◎	◎
実施例 9	0.6	73	◎	◎	◎	×	○	◎	◎
実施例 10	0.66	80	◎	◎	◎	×	○	◎	◎
比較例 1	0.75	91	◎	◎	◎	×	○	○	○
比較例 2	0.75	91	◎	◎	◎	×	○	△	△
比較例 3	0.75	91	◎	◎	◎	×	×	×	×
比較例 4	0.55	67	△	△	△	×	×	×	×
比較例 5	0.75	91	○	×	×	×	○	◎	○～×
比較例 6	0.75	91	○	×	×	×	○	◎	○～×

* 紫外線遮蔽剤等がブリードするとガス遮断性が消失する。

産業上の利用可能性

[0098] 本発明の熱可塑性樹脂用着色剤及びこれを用いた熱可塑性樹脂組成物は、優れた透明性、表面平滑性、紫外線遮蔽性等が求められる成形物に好ましく用いられる。

本発明の成形物は、ビール容器等の酒類用ボトル容器等における内容物の保存安定性や、トレー等の食品容器での食品安定性(鮮度保持)に有効である他に、食品包装用、化粧品包装用等への適用が可能である。また、アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂を用いたカーポート等における紫外線遮蔽や、農業用フィルム及びシートにおける紫外線や可視光線遮蔽により農産物の生産性向上が期待できる。更に、本発明の成形物は表面平滑性に優れるので、DLC製膜に好ましく用いられることができ、ガス遮断性を有するのでガラス瓶に代わり食品包装、化粧品包装容器等への用途に適用できる。

また、本発明の成形物がフィルム(シュリンクフィルムを含む)の場合、これで対象物を包むことにより透明性を有しつつ紫外線遮蔽、可視光遮蔽、更にガス遮断が容易に可能となる。

請求の範囲

- [1] 平均粒径が0.01〜0.06 μm 、アスペクト比が0.2〜1.0の非針状である α -酸化第二鉄を、多価アルコールとオルガノポリシロキサンで被覆して成る表面処理 α -酸化第二鉄(A)と、分散剤(B)としてオキシカルボン酸金属塩(B1)を含有する熱可塑性樹脂用着色剤。
- [2] オキシカルボン酸金属塩(B1)が12-ヒドロキシステアリン酸金属塩である請求項1に記載の熱可塑性樹脂用着色剤。
- [3] 12-ヒドロキシステアリン酸金属塩が、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムである請求項2に記載の熱可塑性樹脂用着色剤。
- [4] 平均粒径が0.01〜0.06 μm 、アスペクト比が0.2〜1.0の非針状である α -酸化第二鉄を、多価アルコールとオルガノポリシロキサンで被覆して成る表面処理 α -酸化第二鉄(A)と、分散剤(B)として高級脂肪酸金属塩(B2)を含有する熱可塑性樹脂用着色剤。
- [5] 多価アルコールまたはオルガノポリシロキサンが、表面処理 α -酸化第二鉄(A)全体に対してそれぞれ0.01〜10重量%である請求項1〜4いずれかに記載の熱可塑性樹脂用着色剤。
- [6] 多価アルコールが、トリメチロールプロパンまたはトリメチロールエタンである請求項1〜5いずれかに記載の熱可塑性樹脂用着色剤。
- [7] オルガノポリシロキサンが、ジメチルポリシロキサンまたはメチル水素ポリシロキサンである請求項1〜6いずれかに記載の熱可塑性樹脂用着色剤。
- [8] 表面処理 α -酸化第二鉄(A)100重量部に対して、分散剤(B)40〜150重量部を配合する請求項1〜7いずれかに記載の熱可塑性樹脂用着色剤。
- [9] 請求項1〜8いずれかに記載の熱可塑性樹脂用着色剤に、メチン系染料(C)を含有する熱可塑性樹脂用着色剤。
- [10] 請求項9に記載のメチン系染料(C)が、C. I. No. Solvent Brown53である熱可塑性樹脂用着色剤。
- [11] 請求項1〜8いずれかに記載の熱可塑性樹脂用着色剤と、メチン系染料(C)と、熱可塑性樹脂を配合して得られる熱可塑性樹脂組成物。

- [12] 請求項11に記載のメチン系染料(C)が、C. I. No. Solvent Brown53である熱可塑性樹脂組成物。
- [13] 請求項1～10いずれかに記載の熱可塑性樹脂用着色剤と、熱可塑性樹脂とを配合して得られる熱可塑性樹脂組成物。
- [14] 熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂である請求項11～13いずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [15] 熱可塑性樹脂が微生物崩壊性樹脂である請求項11～14いずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [16] 請求項1～10いずれか記載の熱可塑性樹脂用着色剤を用いて得られる成形物。
- [17] 請求項11～15いずれか記載の熱可塑性樹脂組成物を用いて得られる成形物。
- [18] 請求項16又は17に記載の成形物の表面に炭素膜が被覆された成形物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09C1/24, 3/12, C01G49/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09C1/24, 3/12, C01G49/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-298330 A (Toda Kogyo Kabushiki Kaisha), 11 October, 2002 (11.10.02), Claims (Family: none)	1-18
A	JP 2002-161221 A (Toda Kogyo Kabushiki Kaisha), 04 June, 2002 (04.06.02), Claims & EP 1106657 A & US 2001-11110 A	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 October, 2004 (15.10.04)Date of mailing of the international search report
09 November, 2004 (09.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09C1/24, 3/12, C01G49/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09C1/24, 3/12, C01G49/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-298330 A (戸田工業株式会社) 2002.10.11 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2002-161221 A (戸田工業株式会社) 2002.06.04 特許請求の範囲 & EP 1106657 A & US 2001-11110 A	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.10.2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483